

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-288838

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
G03F 7/004
G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/033
G03F 7/11
G03F 7/30

(21)Application number : 10-095743

(71)Applicant : BASF DRUCKSYST GMBH

(22)Date of filing : 08.04.1998

(72)Inventor : TELSER THOMAS DR
WEGENER STEFAN DR
PHILIPP SABINE DR
SANDIG HARTMUT DR

(30)Priority

Priority number : 97 19715169 Priority date : 11.04.1997 Priority country : DE

(54) PHOTSENSITIVE MIXTURE, PHOTSENSITIVE RECORDING MATERIAL, MANUFACTURE OF RELIEF IMAGE OR RELIEF PRINTING PLATE AND PRINTING METHOD FOR PRINTABLE MATERIAL BY USING RELIEF PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain good resistance to swelling than that of the ultraviolet curing printing ink and a printing ink containing an ester solvent based on alcohols by using an elastomer block copolymer comprising polymer blocks of styrene units and alkylene units and dien units.

SOLUTION: The photosensitive mixture contains the elastomer block copolymer A as a binder, a polymerizable compound B and a compound C capable of initiating the compound B by the action of chemical rays, and the elastomer block copolymer A comprises the 10-40 weight % block of the styrene units and the 10-70 weight % block of the alkylene units and the 10-60 weight % block of the diene units, and it contains the 50-95 weight % binder A and the 5-50 weight % polymerizable compound B and the photoinitiator C in an amount of 0.1-5 weight % of the total amount of A+B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 15.04.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-288838

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027 5 0 2
C 0 8 F 297/04		C 0 8 F 297/04
G 0 3 F 7/00	5 0 2	G 0 3 F 7/00 5 0 2
7/004	5 1 2	7/004 5 1 2
7/033		7/033
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平10-95743	(71)出願人	597177873 ビーエーエスエフ ドルクズシステム、 ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ ル、ハフツング BASF Drucksysteme G mbH ドイツ、70469、シュトゥットガルト (番地 なし)
(22)出願日	平成10年(1998)4月8日	(72)発明者	トーマス、テルザー ドイツ、69469、ヴァインハイム、ランガ ー、ヴィーゼンヴェーク、13
(31)優先権主張番号	1 9 7 1 5 1 6 9 . 8	(74)代理人	弁理士 田代 丞治 (外1名)
(32)優先日	1997年4月11日		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 感光性混合物、感光性記録材料、レリーフ画像またはレリーフ印刷版の製造法およびレリーフ印刷版を用いての印刷可能な素材の印刷法

(57)【要約】

【課題】 UV硬化可能な印刷インキおよびアルコールを基礎としたエステル溶剤を含有する印刷インキよりも良好な耐膨潤性を有するレリーフ印刷版、殊にフレキシ印刷版を製造するための感光性記録材料を提供し、かつ同時にスチレン-イソプレネ-スチレン三元ブロック共重合体またはスチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体を有する結合剤を基礎とした最も常用されている公知のフレキシ印刷版の解像力を達成する。

【解決手段】 結合剤としてのエラストマーブロック共重合体、重合可能な化合物および化学線の作用下で化合物Bの重合を開始させることができる化合物を含有する感光性混合物の場合に、このエラストマーブロック共重合体は、重合スチレン単位、重合アルキレン単位および重合ジエン単位のプロックを有する共重合体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A) 結合剤としてのエラストマーブロック共重合体、
B) 重合可能な化合物および
C) 化学線の作用下で化合物 B の重合を開始させることができる化合物を含有する感光性混合物において、エラストマーブロック共重合体が重合した

1. スチレン単位、
 2. アルキレン単位および
 3. ジエン単位のブロックを有する共重合体であること 10
- を特徴とする、感光性混合物。

【請求項 2】 アルキレン単位がエチレン単位および 1, 2-ブチレン単位である、請求項 1 に記載の感光性混合物。

【請求項 3】 ジエン単位がイソプレン単位である、請求項 1 に記載の感光性混合物。

【請求項 4】 エラストマーブロック共重合体 A がスチレンブロック 10~40 重量%、アルキレンブロック 10~70 重量%およびジエンブロック 10~60 重量%を含有する、請求項 1 に記載の感光性混合物。

【請求項 5】 結合剤 A 50~95 重量%、重合可能な化合物 B 5~50 重量%および A+B の全体量に対して光開始剤 C 0.1~5 重量%を含有する、請求項 1 に記載の感光性混合物。

【請求項 6】 寸法的に安定な支持体および該支持体上に施こされた感光層を有する感光性記録材料において、感光層が

- A) 結合剤としてのエラストマーブロック共重合体、
 - B) 重合可能な化合物および
 - C) 化学線の作用下で化合物 B の重合を開始させること 30
- ができる化合物を含有し、エラストマーブロック共重合体 A が
1. スチレン単位、
 2. アルキレン単位および
 3. ジエン単位のブロックを有する共重合体であることを特徴とする、感光性記録材料。

【請求項 7】 支持体がポリエステルフィルムである、請求項 6 に記載の感光性記録材料。

【請求項 8】 感光層上に透明の非粘着性剥離層を有している、請求項 6 に記載の感光性記録材料。

【請求項 9】 最上層上に除去可能なカバーシートを有している、請求項 6 または 8 に記載の感光性記録材料。

【請求項 10】 レリーフ画像またはレリーフ印刷版を製造する方法において、請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項に記載の感光性記録材料を画像に応じて化学線照射し、かつ必要に応じてカバーシートの除去後に現像剤で層の未露光部分を洗浄除去することによって現像することを特徴とする、レリーフ画像またはレリーフ印刷版の製造法。

【請求項 11】 レリーフ印刷版を用いて印刷可能な素 50

材を印刷する方法において、請求項 10 に記載の方法によって製造されたフレキシブリーフ印刷版の画像領域を、エステル含有溶剤または UV 硬化可能な化合物を含有する印刷インキで着肉し、印刷インキを印刷可能な素材に転移させ、印刷画像を溶剤の蒸発によって乾燥させるかまたは UV 線照射によって硬化させることを特徴とする、レリーフ印刷版を用いての印刷可能な素材の印刷法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性混合物、殊に光重合可能な混合物および該混合物から製造されかつレリーフ印刷版の製造、殊にフレキシブリーフに適した記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】前述の一般的な型の記録材料は、一般に高分子量結合剤、重合可能な化合物、光重合開始剤および必要に応じて他の常用の成分を含有する光重合可能な層を有する。

- 【0003】一般に、エラストマー結合剤、例えばブロック共重合体、例えばドイツ特許出願公開第 2215090 号公報に記載されているようなスチレン-イソプレン-スチレンブロックまたはスチレン-ブタジエン-スチレンブロックを有する三元ブロック共重合体は、フレキシブリーフの製造にとって好ましい。三元ブロック共重合体は、単独のエラストマーとして使用されることができるかまたは二元ブロック共重合体、例えばスチレン-イソプレン二元ブロック共重合体またはスチレン-ブタジエン二元ブロック共重合体との組合せ物で使用されることができる。製造は、一般に三元ブロック共重合体と二元ブロック共重合体との混合物を生じる。

【0004】第三ブロックがランダムにスチレン単位とブタジエン単位から構成されている場合のスチレン-イソプレン-スチレン/ブタジエンを有する三元ブロック共重合体は、欧州特許出願公開第 0027612 号公報に記載されている。

- 【0005】前記エラストマーを結合剤として含有する印刷版は、フレキシブルであり、弾力性を有し、したがってフレキシブリーフに直ちに使用されることができる。この印刷版は、溶剤としての水またはアルコールを基礎とする印刷インキに対して耐性を有している。百万枚を超える印刷物の生産量が達成される。

【0006】しかし、このような印刷版は、UV 硬化可能な印刷インキまたは溶剤としてのエステル含有アルコールを基礎とする印刷インキを印刷に使用すべき場合には、あまり適当ではない。エステル、例えば酢酸エチルエステルまたは酢酸プロピルエステルは、インキのよりいっそう迅速な乾燥を達成するため、または重要な印刷材料、例えばポリエステルフィルムもしくはポリ塩化ビニルフィルムまたはアルミニウム箔のよりいっそう良好

な湿りを生じさせるために、アルコールを基礎とした印刷インキにしばしば添加される。現在、UV硬化可能な印刷インキは、よりいっそう良好な印刷適性を可能にするので、ますます使用されている。この場合には、フリーラジカルにより架橋可能であるかまたは陽イオン架橋可能である印刷インキを用いて硬化しうる印刷インキが使用される。

【0007】欧州特許出願公開第0326977号公報には、フレキシ印刷版を製造するための感光性記録材料が記載されており、この場合この感光性記録材料は、ランダムに分布されたエチレン単位、プロピレン単位およびアルカジエン単位を有する三元共重合体を結合剤として含有している。この結合剤の極性は低いので、前記欧州特許出願公開公報に記載されたフレキシ印刷版は、エステル溶剤を含有する印刷インキと比較して高い耐膨潤性を有しているが；しかし、このフレキシ印刷版の表面は、粘着しすぎ、かつ解像力は、低い。従って、このフレキシ印刷版の使用分野は、著しく制限されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、UV硬化可能な印刷インキおよびアルコールを基礎としたエステル溶剤を含有する印刷インキよりも良好な耐膨潤性を有するレリーフ印刷版、殊にフレキシ印刷版を製造するための感光性記録材料を提供し、かつ同時にスチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体またはスチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体を有する結合剤を基礎とした最も常用されている公知のフレキシ印刷版の解像力を達成することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的は、本発明により、

- A) 結合剤としてのエラストマーブロック共重合体、
- B) 重合可能な化合物および
- C) 化学線的作用下で化合物Bの重合を開始させることができる化合物を含有する感光性混合物によって達成されることが見い出された。

【0010】この混合物の場合、エラストマーブロック共重合体Aは、

- 1. スチレン単位、
- 2. アルキレン単位および
- 3. ジエン単位の重合ブロックを有する共重合体である。

【0011】また、本発明によれば、寸法的に安定な支持体および該支持体上に施こされた感光層、殊に光重合可能な層を有する感光性記録材料も提案されており、この場合この感光層は、上記組成の1つの混合物から構成されている。

【0012】

【発明の実施の形態】アルキレン単位のブロックは、オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ヘ

キシレンおよび同様のモノオレフィンを重合させるかまたは事前に製造されたジエン重合体ブロック、例えばポリブタジエンを水素添加することによって製造されることができる。この水素添加は、好ましい方法でスチレン単位、イソプレン単位およびブタジエン単位のブロックを有する製造されたブロック共重合体上でブタジエンブロックを選択的に水素添加することによって実施されることができる。ブタジエン単位の水素添加は、実際に定量的に行なわれるが、これとは異なり、イソプレン単位は、実際に不変のままである。重合体中のブタジエン単位が1, 2付加によって形成されたか、或いは1, 4付加によって形成されたかに応じて、エチレン単位かまたは1, 2-ブチレン単位が水素添加の際に形成される。スチレンブロック、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを有する元来のブロック共重合体は、事前に製造されたイソプレンブロックを事前に製造されたブロック共重合体と結合させ、かつ適当な多官能価カップリング剤、例えばポリハロアルカンを用いてスチレンブロックおよびブタジエンブロックを形成させることによって製造されることができる。例えば、2個のイソプレンブロックは、それぞれ中央の四官能価カップリング剤を介して2個のスチレン-ブタジエンブロック共重合体に結合させることができ、スターブロック共重合体を生じさせることができる。このような重合体の製造は、公知であり、相応する製品は、商業的に入手することができる。

【0013】エステルを溶剤成分または液状不飽和UV硬化可能な成分として含有する印刷インキに対する新規混合物から製造された印刷版または記録材料の特別な耐性は、恐らくこの混合物中に含有されかつ硬質相（ポリスチレンブロック）と種々の軟質相（ポリジエンブロックおよびポリオレフィンブロック）との組合せ物を有する特殊な結合剤によるものであろうと考えられる。

【0014】前記混合物は、結合剤Aを結合剤と重合可能な化合物との全体量に対して50～95重量%、好ましくは70～95重量%含有する。

【0015】更に、この新規混合物は、公知方法で重合しうる化合物または単量体Bを含有する。この単量体は、結合剤と適合し、かつ少なくとも1個の重合可能なエチレン性二重結合を有する：適当な単量体は、一般に大気圧で100℃を超える沸点および3000まで、好ましくは2000までの分子量を有する。アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミド、スチレンまたは置換スチレン、フマル酸またはマレイン酸のエステル、またはアリル化合物は、特に有利であることが証明された。適当な単量体は、欧州特許出願公開第0326977号公報に述べられている。前記混合物は、一般に重合可能な単量体Bを結合剤Aおよび単量体Bの全体量に対して5～50重量%、好ましくは5～30重量%含有する。

【0016】光重合に適当な開始剤Cは、ベンゾインまたはベンゾイン誘導体、例えば α -メチルベンゾインまたはベンゾインエーテル、ベンジル誘導体、例えばベンジルケタール、アシルアリアルホスフィンオキシド、アシルアリアルホスフィンエステルまたはナトリウムアシルアリアルホスフィネート、多核キノンまたはベンゾフェノンを含む。前記混合物は、一般に光開始剤をA+Bの量に対して0.1~5重量%含有する。

【0017】更に、新規混合物は、常用の助剤、殊に可塑剤、熱重合抑制剤、染料、顔料、フォトクロミズムを示す添加剤、レリーフ構造を改善する薬剤、架橋剤、酸化防止剤、オゾン亀裂防止剤、充填剤、流れ改善剤または離型剤を含有することができる。これらの助剤の量は、全混合物に対して40重量%を超えてはならない。可塑剤の例は、変性された天然の油および未変性の天然の油ならびに天然樹脂、酸のアルキルエステル、アルケニルエステル、アリアルアルキルエステルまたはアリアルアルケニルエステル、例えばアルカノイック酸、アリアルカルボン酸またはリン酸；合成オリゴマーまたは合成樹脂、例えばオリゴスチレン、オリゴマースチレン-ブタジエン共重合体、オリゴマー α -メチルスチレン/p-メチルスチレン共重合体、液状オリゴブタジエンまたは液状オリゴマーアクリロニトリル-ブタジエン共重合体；およびポリテルペン、ポリアクリレート、ポリエステルまたはポリウレタン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴムまたは ω -メチル-オリゴ（エチレンオキシド）である。

【0018】特に適当な可塑剤の例は、パラフィン系鉱油；ジカルボン酸のエステル、例えばジオクチルアジペートまたはジオクチルテレフタレート；ナフテン系可塑剤または500~5000の分子量を有するポリブタジエンである。全混合物の量に対して5~50重量%の量が有利である。

【0019】熱重合抑制剤は、一般に上記と同じ量に対して0.001~2重量%の量で添加される。例は、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼンまたはクロルアニール；チアジン染料、例えばチオニンプルーG（カラーインデックス番号52025）、メチレンブルーB（カラーインデックス番号52015）またはトルイジンプルー（カラーインデックス番号52040）；およびN-ニトロソアミンである。

【0020】染料、顔料またはフォトクロミズムを示す添加剤は、0.0001~2重量%の量で添加されることができる。これら染料、顔料またはフォトクロミズムを示す添加剤は、照射特性の制御、識別、照射結果の直接的な監視または知覚の目的に役立つ。このような添加剤の選択および量に対する予備的条件は、抑制剤と同様に添加剤が混合物の光重合で妨害されないことである。

例えば、可溶性のフェナジニウム染料、フェノキサジニウム染料、アクリジニウム染料およびフェノチアジニウム染料が適当である。また、前記染料は、化学線の不在で染料を還元しないが、しかし照射時の電子の励起状態で染料を還元する十分な量の還元剤と一緒に使用される。このような温和な還元剤の例は、アスコルビン酸、アネトール、N-アリルチオ尿素およびN-ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミン塩である。上述したように、このN-ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミン塩は、同時に熱重合抑制剤としても役立つ。

【0021】還元剤は、一般に0.005~5重量%の量で添加され、この場合染料に対して3~10倍量の添加は、多くの場合に有用であることが証明された。

【0022】架橋助剤の例は、三官能価チオール化合物および四官能価チオール化合物である。

【0023】酸化防止剤の例は、立体障害モノフェノール、例えば2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール；アルキル化チオビスフェノールおよびアルキル化アルキリデンビスフェノール；ヒドロキシベンゼン、例えば1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン；トリアジン；亜鉛ブチルジチオカルバメート；ジラウリルチオジプロピオネート；またはホスファイト、例えばトリス（ノニルフェニル）ホスファイトである。0.001~5重量%の量が有利である。

【0024】有機高分子量充填剤および無機高分子量充填剤または有機高分子量補強充填剤および無機高分子量補強充填剤、または有機非重合充填剤および無機非重合充填剤または有機非重合補強充填剤および無機非重合補強充填剤は、新規の記録材料の露光に使用される光の波長に対して本質的に透明であり、この光を散乱させず、かつ屈折率の点で当該の新規混合物に実質的に適合しているもの、例えばポリスチレン、親有機性二酸化珪素、ベントナイト、シリカ、親有機性酸化アルミニウム、ガラス粉末、コロイドカーボンおよび他の顔料である。

【0025】流れ改善剤の1つの例は、ステアリン酸カルシウムである。離型剤の1つの例は、タルクである。

【0026】オゾン亀裂防止剤の例は、常用で公知のオゾン亀裂防止剤ワックスおよび分子中に塩素30~73重量%を含有する炭素原子数8~40のクロロアルカンである。

【0027】新規の記録材料から製造されるレリーフ印刷版のレリーフ構造を改善するための薬剤の例は、例えば9,9'-ジアントニルおよび10,10'-ビスアントロンである。

【0028】光重合可能なレリーフ形成層の厚さは、第1に新規の記録材料の意図される使用に依存する。即ち、この厚さは、一般に0.001~7mm、好ましくは0.1~7mm、殊に0.7~6.5mmの間で変動

する。それというのも、この新規の記録材料は、種々の印刷技術に適当であるからである。

【0029】光重合可能な層以外に、さらに新規の記録材料は、この記録材料の機能にとって有用である複数の層またはシート状構造体を有することができる。

【0030】即ち、光重合可能な層は、寸法的に安定な支持体に永続的にかまたは直ちに取り外しできるように結合させることができる。また、支持体は、弾力性でフレキシブルな下部層で下張りされてもよい。更に、永続的な結合は、付着促進層を用いて支持体と光重合層との間で達成させることができる。支持体を光重合層に直ちに取り外しできるように結合させた場合には、この支持体は、一時的な支持体とも呼称される。

【0031】金属、例えば鋼、アルミニウム、銅またはニッケル、またはプラスチック、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミドまたはポリカーボネートのパネル、シートまたは円錐形もしくは円筒形のスリーブは、寸法的に安定な支持体として使用されることができる。また、繊維物および不織布、例えばガラス繊維繊維物またはガラス繊維およびプラスチックから成る複合材料も

【0032】使用される付着促進層は、好ましくは常用のものであり、かつ公知であり、この場合厚さ約 0.5 ~ 40 μm の層は、接着剤形成成分の混合物から成る。

【0033】高度に反射性のパネルまたはシートを支持体として使用する場合には、これらのパネルまたはシートは、適当なハレーション防止剤、例えばカーボンブラックまたは二酸化マンガンを含有することができる。しかし、ハレーション防止剤は、分離層として支持体に塗布されてもよいし、付着促進層中または光重合層中に存在していてもよい。

【0034】更に、新規の記録材料は、平滑または無光沢の非粘性剥離層を有することができ、この場合この剥離層は、光透過性であり、光重合層のための現像剤中で可溶性または膨潤性であり、任意のカバーシートの場合よりも堅固に光重合層に結合し、かつ重合体生成強フィルムおよび該フィルム中に含有されている任意の添加剤によって形成されている。

【0035】適当な重合体生成強フィルムの例は、ポリアミド、完全または部分的に加水分解されたポリビニルアセテートまたはポリエチレンオキシド/ビニルアセテートグラフト重合体、コポリアミド、ポリウレタン、ポリ(メト)アクリレート、加水分解度 30 ~ 99 % を有するポリビニルアルコールアルカンカルボキシレート、高度の環化を有する環化ゴム、エチレン/プロピレン共重合体、塩化ビニルの単独重合体および共重合体、またはエチレン/ビニルアセテート共重合体である。

【0036】添加剤を含有する適当な剥離層の例は、米国特許第 4162919 号明細書、ドイツ特許出願公開第 2823300 号公報、ドイツ特許出願公告第 212

302 号公報、米国特許第 4072527 号明細書、米国特許第 3453311 号明細書またはドイツ特許出願公開第 3732527 号公報に開示されている。

【0037】一般に、剥離層は、0.2 ~ 25 μm の厚さである。

【0038】更に、新規の記録材料は、光重合可能な層または剥離層から直ちに取り外すことができるカバーシートを有していてもよい。

【0039】カバーシートは、10 ~ 250 μm 、殊に 20 ~ 150 μm の厚さである。このカバーシートは、本質的にプラスチック、繊維材料、紙または金属から構成されている。剥離層上に直接載置されるカバーシートの表面は、平滑であり、即ちこのカバーシートは、0.1 μm 以下の表面荒さ R_{max} を有しているかまたは無光沢であり、即ちこのカバーシートは、0.1 ~ 15 μm 、好ましくは 0.3 ~ 10 μm 、殊に 0.5 ~ 7 μm の表面荒さ R_{max} を有している。カバーシートが無光沢である場合には、このカバーシートの荒さのパターンは、剥離層中で型押されたものとなり、光重合可能な層中でも型押されたものとなる可能性がある。更に、このカバーシートの平滑面または無光沢面は、付着防止性に作成されることができ、即ちこのカバーシートは、例えばシリコンまたは他のプラスチック、例えばポリエチレンまたはポリプロピレンから成る厚さ 0.1 ~ 0.5 μm の付着防止層を有することができる。

【0040】特に好ましいカバーシートの例は、厚さ 20 ~ 150 μm の平滑または無光沢の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムであり、このフィルムは、付着防止性に作成されていてよい。

【0041】全ての場合において、光重合可能な層は、光重合可能な部分層から構成させることができる。この部分層は、同一の組成物であることができるが、しかしおおよそ同一の組成物であっても異なる組成物であってもよい。部分層から構成された層は、欧州特許出願公開第 0084851 号公報に述べられた方法によって製造されることができる。

【0042】新規の記録材料の特別な利点は、理に適った方法でこの記録材料を使用した場合にレリーフ印刷版、殊にフレキソ印刷版の製造について明らかにされる。新規の記録材料からのレリーフ印刷版の製造は、通常、次の操作：

- a) 必要に応じての新規記録材料の前処理、
- b) 必要に応じての存在する任意の剥離層からのカバーシートの除去、
- c) 画像マスクまたは写真のネガの重ね合せ、
- d) 波長 230 ~ 450 nm、殊に 350 ~ 450 nm を有する化学線への画像に応じての光重合可能な層の露光、
- e) 適当な現像剤を用いての画像に応じて露光された層の未露光部分の洗浄除去（現像）、この場合存在する任

意の剥離層も洗浄除去され、

f) 乾燥および

g) 前記方法で得られ今やレリーフ層を有するかまたはレリーフ層から構成されているレリーフ印刷版の必要に応じての後処理から成る。

【0043】レリーフ層の厚さは、レリーフ印刷版の意図される使用に応じて、0.1~7mm、殊に0.7~6.5mmの間で変動する。

【0044】前処理の常用の方法は、記録材料を背面から化学線に均一に露光することである。この場合、背面とは、その後に形成されるレリーフ層から離れた面の側を意味するものと理解すべきである。

【0045】化学線の適当な源は、市販のUV蛍光灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯および低圧水銀灯、超化学線蛍光灯、パルスキセノンランプ、金属沃化物をドープしたランプまたは炭素アーク灯である。

【0046】適当な有機現像剤の例は、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、オクタン、石油エーテル、ナフサ、リモネンまたは他のテルペン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンまたはイソプロピルベンゼン、またはこれらの溶剤の混合物；ケトン、例えばアセトンまたはメチルエチルケトン；エーテル、例えばジ-n-ブチルエーテル；エステル、例えばエチルアセート、ハロゲン化脂肪族炭化水素、例えば塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロテトラフルオロエタンまたはトリクロロトリフルオロエタン；またはこれらの溶剤の中の2つまたはそれ以上を含有する混合物；前記溶剤の中の1つまたはそれ以上および付加的にアルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールまたはn-ブタノールを含有する混合物；または付加的に固体、液体またはガス状の有機化合物および無機化合物、例えば界面活性剤を少量含有する前記型の*

実施例 1

トルエン 150 部中の

スチレン 18%、イソブレン 36% および エチレン/1,2-ブチレン単位 46% を含有する スチレン-エチレン/ブチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体 (クラトン (Kraton (登録商標)) G R P 6919) 78 部、

ヘキサジオールジアクリレート 10 部、

流動パラフィン (ホワイトオイル S 5000) 5 部、

ベンジルジメチルケタール 1 部および

ジ-第三ブチル-p-クレゾール 1 部

の溶液を 80℃ で攪拌することによって調製した。この溶液を厚さ 125 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (ミラル (Mylar (登録商標))、du Pont de Nemours 社) 上に注型した。このフィルムを事前にポリアミド (マクロメルト (Makromelt (登録商標)) 6900、Henkel 社) から成る約 5 μm の薄い剥離層で被覆した。前記溶液を 80℃ でフィルム上に注型し、次いで 60℃ で 2 時間乾燥させた。次いで、層を空气中で一晩中

* 溶剤および混合物である。

【0047】レリーフ画像またはレリーフ印刷版を後処理する常用の方法は、150~450nm の波長を有する化学線への均一な後露光またはハロゲン含有溶液での処理を有している。

【0048】新規の記録材料を前記方法に施した場合には、この新規の記録材料は、

ー 迅速に露光可能であり、この場合この新規の記録材料の露光許容範囲は、著しく広く、

ー 画像マスクまたは写真のネガの極めて微細で、ひいては重要な画像対象を実際に詳細に再現させ、

ー 洗浄除去に対して極めて安定であり、したがって現像時間を短縮させるために現像条件を安全によりいっそう厳密にすることができることが証明される。

【0049】結果として、レリーフ印刷版およびフォトレジストを製造する場合の作業周期時間は、よりいっそう短縮され、このことは、実際の作業にとって1つの顕著な利点である。この利点は、フレキシ印刷版を製造する場合には、特に重要なことである。

【0050】新規の記録材料から得られた印刷版は、常用で公知のフレキシ印刷装置上で印刷する間に、エステルおよび/またはケトンを含有する印刷インキおよびUV硬化可能な印刷インキに対して顕著な安定性を示す。その上、新規のフレキシ印刷版は、実質的に公知技術水準のフレキシ印刷版よりもオゾンに対して安定性である。更に、新規のフレキシ印刷版は、結果として印刷製品の品質を損なうことなく数回再使用することができる。

【0051】下記の実施例には、本発明の好ましい実施態様が記載されている。実施例中に述べた部、割合および百分率は、別記しない限り重量によるものである。

【0052】

【実施例】

乾燥させた。空气中での乾燥後、感光層の厚さは、700 μm であった。次に、カバーシート、剥離層および感光層を有する複合材料を、ポリエチレンテレフタレート (ホスタファン (Hostaphan (登録商標)) R N) から成り接着剤生成成分の混合物を備えた厚さ 125 μm の支持体フィルムと貼り合わせた。

【0053】1 週間の貯蔵時間後、印刷板から 1 枚の板を製造した。次の処理過程を実施した：

- a) 保護フィルムの除去、
 b) 試験フィルムの重ね合せ（ニロフレックス（nyloflex（登録商標））FAR 11、BASF社）、
 c) 真空フィルムの下での段階的に画像に応じての主要な露光（BASF社製のF 111 露光装置、露光時間2～20分）、
 d) 下方の支持体フィルムまでの板の洗浄除去（BASF社製の連続的流れ系VF 111、流通時間150nm/分、現像剤BASF社製のニロソルブ（nylosolv（登録商標））I I、30℃、レリーフ高さ700μm）、
 e) 65℃で2時間の乾燥、
 f) 後露光（BASF社製のF 111 露光装置、10分）、
 g) UV-C光での後処理（BASF社製のF 111 後処理装置、10分）。

【0054】製造された版を評価した。試験要素の正確*

トルエン150部中の

実施例1で述べたブロック共重合体

ヘキサンジオールジアクリレート

ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート

ホワイトオイルS 5000

ベンジルジメチルケタール

ジー第三ブチルー p-クレゾール

【0056】印刷版を実施例1の記載と同様に処理し、1つの版を生じさせ、この版を評価した。

【0057】実施例V3（比較例）

印刷版を実施例1の記載により製造した。実施例1で用されたブロック共重合体の代わりに、スチレン含量15%およびイソプレン含量85%を有する市販のスチレン-イソプレン-スチレン三元共重合体（クラトン（Kr※

第1表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
必要とされる露光時間（分）	14	8	16
ショアーA硬度 (DIN 53505 による、層6mm)	62	66	62
フリーラジカル架橋法によって重合可能なインキ中での24時間後の膨潤値（重量%）	0.35	0.27	1.89
陽イオン架橋法によって重合可能なインキ中での24時間後の膨潤値（重量%）	0.85	0.64	5.15

【0059】第1表には、新規の記録材料は短い露光時間（即ち、高い解像力）、フレキシ印刷版に典型的な低い硬度および低い膨潤値によって区別されることが示されている。また、新規の記録材料の利点は、陽イオン架橋により硬化可能な印刷インキの比較印刷試験において明らかであった。この目的のために、印刷版を版胴上にクランプ締めし、かつ常用のフレキシ印刷装置上での印刷のために使用した。印刷材料は、ポリエチレンフィル★50

* な形成に必要とされる露光時間を測定して。更に、版材のショアーA硬度を測定した。膨潤度の測定を版の固体領域上で実施した。このために、5×5cmの寸法を有する固体領域を印刷インキで被覆した。24時間の作用時間後、印刷インキを拭き取り、重量の増加率を測定した。使用された印刷インキは、フリーラジカル架橋反応機構に基づいてUV露光によって硬化可能な印刷インキ（マゼンタ（Magenta）Y 1635 C、Zeller-Gmelin）および陽イオン架橋反応機構に基づいてUV露光によって硬化可能な印刷インキ（マゼンタ（Magenta）Q 1635 C、Zeller-Gmelin）であった。結果は、第1表中に記載されている。

【0055】実施例2

印刷版を実施例1の記載により製造した。溶液の成分は、次の通りであった：

68部、

10部、

10部、

5部、

1部および

1部。

※ aton（登録商標）D 1161、Shell 社）を使用した。印刷版を処理し、1つの版を生じさせ、この版を評価し、この場合これらの過程は、実施例1の記載と同様に実施した。

【0058】

【表1】

★ムであった。印刷速度は、120m/分であった。新規の印刷版により、卓越した一定に印刷された複写物が1時間の印刷時間に亘って得られたが、しかし、比較印刷版の印刷画像は、僅か15分間の印刷時間後に変化した。殊に、中間色調の部分は、印刷時間が増大するにつれてますます強く印刷され、このことは、膨潤に対する不十分な耐性に帰因しうる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G 0 3 F 7/11 5 0 1
7/30

F 1
G 0 3 F 7/11 5 0 1
7/30

(72)発明者 シュテファン、ヴェーゲナー
ドイツ、55124、マインツ、アルフレート
ーノーベルーシュトラッセ、29

(72)発明者 ザビーネ、フィリップ
ドイツ、64546、メーラフェルデンーヴァ
ルドルフ、ズデーテンシュトラッセ、23
(72)発明者 ハルトムート、ザンディヒ
ドイツ、67227、フランケンタール、ヴィ
ルヘルムーマイアーシュトラッセ、22ベ